

Zur Kritik der Abhandlung von J. Wislicenus: „Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen“;

von

A. Michael.

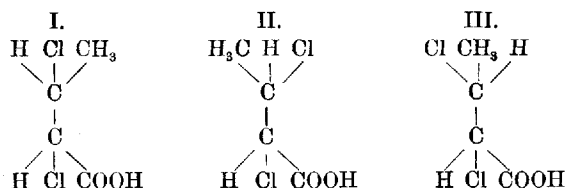
Die oberflächliche Lectüre der im Titel genannten Arbeit¹⁾ von J. Wislicenus macht den Eindruck, dass man in der That mittelst der van't Hoff'schen Hypothese und der Erweiterungen, welche sie durch Wislicenus erfahren hat, einen Anhaltspunkt zur Ermittlung der räumlichen Lagerung der Atome in organischen Verbindungen gewonnen habe; denn scheinbar hat die grosse, von Wislicenus besprochene Anzahl von Reactionen dadurch eine befriedigende Erklärung gefunden. Der Zweck dieser Kritik ist, nachzuweisen, dass diese Uebereinstimmung zwischen Theorie und Thatsache nur eine scheinbare ist, da sie theils von unberechtigten Annahmen, theils von einseitigen Deutungen und von dem Uebersehen einer grossen Anzahl von Thatsachen abhängig ist, bei deren Berücksichtigung häufig gerade das Gegentheil hervorgeht, und für manche Substanzen sogar drei verschiedene Configurationen eine gleiche Berechtigung haben. Zuerst sollen die Isomerieverhältnisse der Krotonsäurereihe betrachtet werden, da sie am genauesten untersucht worden sind.

Behandelt man die durch Addition von Chlor zu fester Krotonsäure entstehende $\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäure mit Alkalien, so entsteht neben der bei 66° schmelzenden Allo- α -Chlorkrotonsäure²⁾ wenig der bei 97° schmelzenden α -Chlorkrotonsäure³⁾, die daher nach Wislicenus aus der weniger bevorzugten Configuration sich bilden muss:

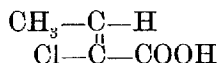
¹⁾ Abhandl. der K. Sächs. Gesellsch. d. Wiss. 1887.

²⁾ Michael u. Browne, Am. Chem. 9, 221 u. 231.

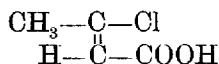
³⁾ Wislicenus, Ber. 1887, S. 1009.



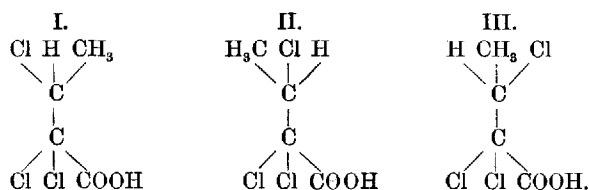
Von diesen drei Configurationen ist offenbar die mit III bezeichnete die bevorzugtere, nach Wislicenus kommt deshalb der Allo- α -Chlorkrotonsäure die Configuration



zu; und, da aus I überhaupt keine Chlorkrotonsäure sich bilden kann, so muss die bei 97° schmelzende α -Chlorkrotonsäure aus II entstehen und die Configuration



besitzen. Offenbar ist sie daher nicht eine α - sondern eine β -Chlorkrotonsäure, und in der That ist dies die Configuration, die Wislicenus für die β -Chlorallokrotonsäure ermittelt hat, welche deshalb als Nebenprodukt bei der Zersetzung der $\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäure sich hätte bilden sollen. Aber die bei 97° schmelzende α -Chlorkrotonsäure wird als einziges Produkt auch der Reduction von Trichlorbuttersäure gewonnen, für welche folgende Configurationen möglich sind:



Die α -Chlorkrotonsäure kann aber durch Reduction nur aus I oder II entstehen und von diesen ist jedenfalls die letztere die bevorzugte, da Methyl positiver ist, als Wasserstoff¹⁾; folglich besitzt die bei 97° schmelzende Chlorkrotonsäure abermals eine andere Configuration und zwar

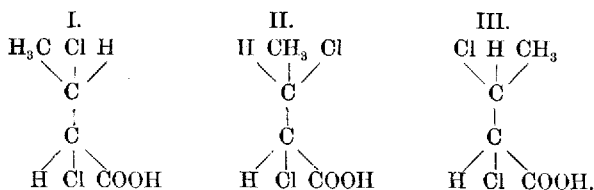
¹⁾ Vergl. Wislicenus, S 66.

8 Michael: Z. Kritik der Abhandl. von Wislicenus:

diejenige, welche nach Wislicenus¹⁾ die bei 66° schmelzenden Säure besitzen sollte: $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$. Die bei

97° schmelzende Säure entsteht aber auf dritte Weise, und zwar als Hauptprodukt der Zersetzung des $\alpha\beta$ -Dichlorbutter-säureäthyläthers mit alkoholischem Kali.²⁾ Die drei möglichen Configurationen dieses Aethers entsprechen jenen der freien $\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäure, und diese sind schon oben angeführt. Offenbar ist die mit III bezeichnete Configuration die weitaus begünstigte, daher muss der bei 97° schmelzenden Chlorkrotonsäure auch nach dieser Reaction die

Configuration $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$ zukommen. Die bei 97° schmelzende Säure entsteht endlich nach Wislicenus³⁾ als einziges Produkt bei der Zersetzung von $\alpha\beta$ -Dichlorbutter-säure mittelst Alkalien:



Von diesen Configurationen kann die Säure nur aus III sich bilden, und da sie eine α -Säure ist, so kann sie nur die Configuration $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$ besitzen, und zwar ist dieses die dritte Configuration, welche dieser Säure zukommen muss.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acet-essigäther entstehen bekanntlich zwei β -Chlorkrotonsäuren, die nach Wislicenus folgende Configurationen besitzen:

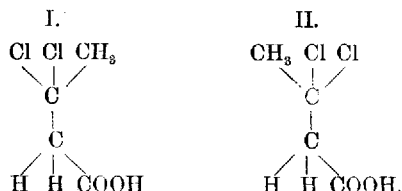


¹⁾ A. a. O. S. 44.

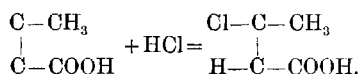
²⁾ Michael u. Browne, Am. Chem. J. 9, 285.

³⁾ Vergl. Wislicenus, S. 43.

Bei dieser Reaction bildet sich die β -Chlorallokrotonsäure in weit grösserer Menge, als ihre alloisomere¹⁾ und die beiden Säuren muss man als aus einer β -Dichlorbuttersäure durch Abspaltung von Salzsäure entstanden denken. Demnach sollte nach Wislicenus die β -Chlorallokrotonsäure aus der bevorzugten Configuration der Dichlorbuttersäure entstehen:



Betreffs dieser zwei möglichen Configurationen der Dichlorbuttersäure kann, nach der Ansicht von Wislicenus, kein Zweifel obwalten, dass die erste die weitaus günstigste sei; es muss daher die Chlorisokrotonsäure daraus entstehen, und diese muss die Configuration $\begin{array}{c} \text{Cl}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$ besitzen. Beim Vergleich ergibt sich aber, dass diese Configuration von Wislicenus für die β -Chlorkrotonsäure ermittelt ist, und zwar weil sie bei der Addition von Salzsäure zu der Tetrolsäure entsteht:



Erhitzt man die beiden β -Chlorkrotonsäuren mit Alkalien, so geht die β -Chlorkrotonsäure leichter in Tetrolsäure über, als die Chlorallokrotonsäure. Nach Wislicenus²⁾ wird diese Thatsache durch seine Hypothese erklärt, da die Configuration der ersten Säure eine günstigere für die Salzsäureabspaltung ist. Es ist dies nicht abzuweisen, aber, warum zersetzt sich die β -Chlorallokrotonsäure schon bei $30^\circ - 40^\circ$

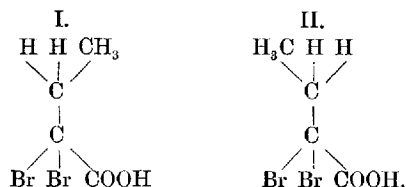
¹⁾ Geuther, Z. Chem. 1871, S. 242.

²⁾ Wislicenus, S. 43.

10 Michael: Z. Kritik der Abhandl. von Wislicenus:

höher quantitativ in die Tetrolsäure.¹⁾ Beim Zusammen-
treffen der Säure mit Alkalien muss sich zuerst das Salz
bilden, und nach Wislicenus²⁾ zeigt das Chlor eine solche
Verwandschaft zu Natrium, dass dadurch die möglichste
räumliche Annäherung dieser Atome bewirkt wird. Es
scheint mir sehr überraschend, dass eine Temperaturzunahme
von nur wenigen Graden nicht allein diese möglichste räum-
liche Annäherung aufhebt, obwohl offenbar die Verwandt-
schaft des Chlors zum Natrium bei höherer Temperatur
zunehmen sollte, sondern noch dazu einen Platzwechsel von
Chlor und Methyl bewirkt; denn ohne eine solche Annahme
ist die Bildung von Tetrolsäure aus der β -Chlorallokroton-
säure nach den Ansichten von van't Hoff-Wislicenus
geradezu unmöglich.

Wendet man nun die Hypothese von Wislicenus an, um
die Configurationen der Bromkrotonsäuren zu ermitteln,
so erhält man auch hier die widersprechendsten Resultate.
Bekanntlich entsteht die bei 106° schmelzende α -Brom-
krotonsäure³⁾ als einziges Produkt bei der Behandlung von
 α -Dibrombuttersäure mit Alkalien. Die möglichen Confi-
gurationen der α -Dibrombuttersäure sind die folgenden:



Von diesen Configurationen ist II die begünstigte⁴⁾, und

¹⁾ Nach Wislicenus entsteht die Tetrolsäure in geringerer Ausbeute aus der β -Chlorallokrotonsäure, als aus der β -Chlorkroton-
säure. Ich habe sie aber in fast quantitativer Menge aus der ersteren
Säure gewonnen.

²⁾ Wislicenus, S. 60.

³⁾ Michael u. Norton, Am. Chem. J. 2, 15.

⁴⁾ Wenn man hierüber in Zweifel ist, so braucht man nur Seite
62 u. 66 der Wislicenus'schen Abhandlung nachzuschlagen, um
herauszufinden, dass die starke Verwandschaft von Methyl zu Brom
sogar Platzwechsel veranlassen kann.

daher muss der bei 106° schmelzenden α -Bromkrotonsäure die Configuration $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{Br}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$ zukommen. Als Hauptprodukt der Zersetzung von $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure entsteht die bei 92° schmelzende Allo- α -Bromkrotonsäure und ein Blick auf die schon angegebenen Configurationen der $\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäuren (S. 7) genügt, um zu zeigen, dass III die weitaus bevorzugte Configuration ist, daher muss die bei 92° schmelzende Säure die Configuration $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{Br}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$ besitzen, und deshalb ist sie identisch mit der bei 106° schmelzenden Säure. Letztere Säure (106°) entsteht als untergeordnetes Zersetzungsprodukt¹⁾ der nämlichen Reaction, und muss daher auch die Configuration $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{Br} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$ besitzen. Ferner entsteht sie durch Zersetzung der Allo- $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure²⁾ und nach dieser Bildungsweise kann sie nur die dritte Configuration $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{Br}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$ haben.

Behandelt man die α -Chlor- oder Bromkrotonsäuren mit nascirendem Wasserstoff, so entsteht die feste Krotonsäure; nach van't Hoff und Wislicenus müssten daher die Allo- α -Chlor- und Bromkrotonsäuren bei der Reduction die Allokrotonsäure liefern. In der vorangehenden Arbeit ist aber bewiesen worden, dass gleichfalls bei dieser Reaction die feste Krotonsäure gebildet wird, und man ist daher berechtigt, anzunehmen, dass die beiden Allo- α -Säuren Derivate der festen Krotonsäure sind. Nun hat Wislicenus³⁾ bei der Besprechung der Bildung von Fumarsäure durch Reduction von Brommaleinsäure diese Thatsache durch eine vorangehende Addition von Wasserstoff und Abspaltung von Bromwasserstoff zu erklären versucht, und man könnte vielleicht denken, dass die Bildung von fester Krotonsäure aus Allo- α -Chlor- und Bromkrotonsäuren auf ähnliche Weise zu erklären wäre. Eine solche Annahme in der Kroton-

¹⁾ Erlenmeyer u. Müller, Ber. 1881, 49.

²⁾ Wislicenus, S. 44.

³⁾ Wislicenus, S. 33.

säurereihe ist aber absolut undurchführbar. Zuerst sind die α -Chlor- und die α -Brombuttersäure sehr stabil gegen Alkalien, und man hat niemals auf diese Weise die Krotonsäure gewonnen¹⁾, zweitens sind die Krotonsäuren gar nicht zu Buttersäure mittelst nascirenden Wasserstoffs reducierbar, und zuletzt geben sogar die Additionsprodukte von Brom- und Jodwasserstoffsäure zu der Kroton- und Allokrotonsäure bei der Reduction mit Natriumamalgam die Buttersäure, trotzdem dass diese Brom- und Jodbuttersäuren äusserst leicht durch Alkalien in Halogenwasserstoff und feste Krotonsäure zersetzt werden.³⁾

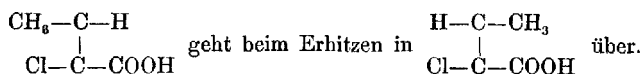
Werden die Allo- α -Chlor- und Bromkrotonsäure mehrere Stunden lang nur wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so verwandeln sie sich quantitativ in die alloisomeren α -Säuren.³⁾ Diese Thatsachen werden nach Wislicenus durch einen intramolekularen Platzwechsel zu erklären sein. Eine derartige Annahme dürfte aber immerhin befremdend erscheinen, da Wislicenus⁴⁾, um die Bildung von Brommethakrylsäure aus Metadibrombrenzweinsäure zu erklären, annehmen muss, dass es gerade die starke Verwandtschaft des Broms zum Methyl ist, die einen solchen Platzwechsel veranlasst, und nun begegnet man Beispielen, wobei eine geringe Temperaturerhöhung diese starke Verwandtschaft von Chlor und Brom zum Methyl völlig aufhebt, und sogar einen intramolekularen Platzwechsel im umgekehrten Sinne bewirkt:

¹⁾ Allerdings haben Hell u. Lauber (Ber. 1874, 560) durch Erhitzen von α -Brombuttersäureäther mit alkoholischem Kali die feste Krotonsäure erhalten, machen aber keine Angaben über die erhaltene Ausbeute. G. M. Browne und ich haben vor einiger Zeit diesen Versuch mit mehreren Hundert Gramm reinen α -Brombuttersäureäthers wiederholt und dabei nur äusserst wenig Krotonsäure erhalten. Das Hauptprodukt der Reaction war ein bei 220° siedendes Oel, welches, wie Hell u. Lauber schon hervorhoben, wohl die α -Aethoxylbuttersäure ist.

²⁾ Fittig u. Alberti, Ber. 1876, 1194.

³⁾ S. Vorangehende Abhandlung.

⁴⁾ Wislicenus, S. 66.



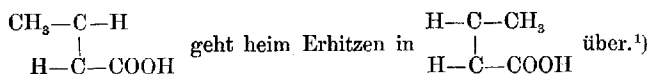
In den angeführten Fällen ist wenigstens der Gegensatz zwischen Wasserstoff und Methyl kein sehr grosser, und man begegnet daher bei weitem nicht der Schwierigkeit, welche dem Verständniss des Ueberganges von β -Chlorkrotonsäure in β -Chlorallokrotonsäure beim Erhitzen entgegensteht. Bekanntlich nimmt die Verwandtschaft von negativen Substanzen zu einander in der Hitze ab, während die Verwandtschaft von negativen zu positiven Substanzen im Allgemeinen in der Hitze stark zunimmt. Man hätte demnach der Ansicht sein können, dass (nach der Hypothese von Wislicenus), wenn innere Umlagerungen durch Wärmezufuhr veranlasst werden, die negativen Atome oder Radicale sich möglichst entfernen werden, dagegen in die Nähe von positiven Atomen oder Radicalen zu wandern streben. Ein Blick auf die Configuration der β -Chlorkrotonsäuren zeigt aber, dass hier, wie auch in wenig verstärkter Weise bei den α -Säuren, der naturgemässe Vorgang gerade umgekehrt wird:



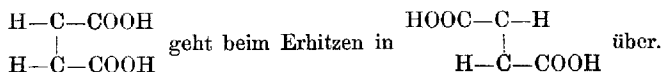
¹⁾ Friedrich, Ann. Chem. **219**, 363. Ich kann nicht der Ansicht von Friedrich, sowie von Wislicenus (a. a. O. S. 41) beistimmen, dass die Bildung von derselben Aethoxylkrotonsäure bei höherer Temperatur aus den beiden β -Chlorkrotonsäuren die nämliche Constitution für diese Säuren bewiesen hat. Dass die Reaction bei einer niedrigeren Temperatur ausgeführt wurde, als zur Umwandlung von Chlorkroton- in Chlorallokrotonsäure nöthig ist, beweist eigentlich nichts, da bei der Aethoxylkrotonsäure die Veränderung bei einer niedrigeren Temperatur stattfinden kann, und dass dies sogar im vorliegenden Fall wahrscheinlich ist, geht aus den Versuchen von Authenrieth (Ber. **1887**, 532) klar hervor, welcher mittelst Natriumphenylmercaptids zwei alloisomere Thiophenylkrotonsäuren erhalten hat. Uebrigens hat Wislicenus die Beobachtungen von Purdie (Journ. Chem. Soc. **1881**, 344) nicht genügend berücksichtigt, wonach sogar unter Annahme der alten Constitution der β -Chlorallokrotonsäure die nämliche Aethoxylkrotonsäure entstehen könnte, wie aus β -Chlorkrotonsäure:

14 Michael: Z. Kritik der Abhandl. von Wislicenus:

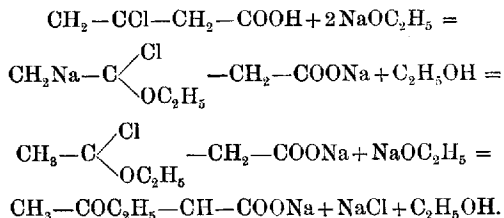
Aber selbst die Annahme, es finde unter diesen Bedingungen wirklich eine Umkehrung der naturgemässen Verwandtschaften statt, würde uns im Stich lassen, da der Uebergang von Allokrotonsäure in Krotonsäure beim Erhitzen ein Beispiel dafür liefert, dass durch Wärmezufuhr die Verwandtschaften von entgegengesetzten Affinitäten zu einander derart zunehmen, dass sie einen Platzwechsel bewirken:



Weit frappanter aber zeigt sich diese Erscheinung bei der Maleinsäure, die wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt in Fumarsäure übergeht:²⁾



Ist nun eine Hypothese berechtigt, welche in der Annahme, dass „die mit den grösseren Affinitäten auf einander wirkenden Elementaratome sich einander möglichst nähern“³⁾ ihr Fundament hat, wenn schon eine Temperaturerhöhung von wenigen Graden ausreicht, um totale Umkehrung dieser Verhältnisse, und noch dazu intramolekularen Platzwechsel, zu bewirken? Es ist dies schon hinreichend, um starke Bedenken gegen eine solche Hypothese zu erregen. Noch weit mehr thut dies die Erkenntniss, dass solche Umlagerungen überhaupt sich keinem einheitlichen Gesetz unterwerfen.

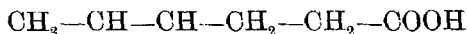


¹⁾ Hemilian, Ann. Chem. 174, 322.

²⁾ Pelouze, Ann. Chem. [2] 56, 72.

³⁾ Wislicenus, S. 15.

Ueber die Homologen der Krotonsäuren sind, wie Wislicenus treffend bemerkt, unsere Kenntnisse zu lückenhaft, um bestimmte Schlüsse auf die Configurationen dieser Verbindungen zu ziehen; da aber Wislicenus den Uebergang von Hydrosorbinsäure in Isohydrosorbinsäure nach seiner Hypothese erklärt, so sollen doch diese Verbindungen kurz betrachtet werden. Wislicenus nimmt an, dass diese Säuren alloisomer sind, und dass die Hydrosorbinsäure die Constitution $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ besitzt. Obwohl Wislicenus die Arbeiten von Landsberg¹⁾ und Hjelt²⁾ citirt, scheint er ganz vergessen zu haben, dass gerade diese Arbeiten, sowie die frühere Arbeit von Fittig und Hjelt³⁾, eine solche Constitution fast unmöglich, vielmehr die Constitution



wahrscheinlich machen. Geht man aber von dieser Constitution aus, so erkennt man, dass irgend welche Speculation über die Constitution der Isohydrosorbinsäure durchaus ohne Werth ist, da kein einziger Versuch bekannt ist, welcher uns Sicherheit über diesen Punkt geben könnte.

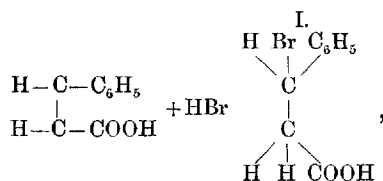
Nächst den Krotonsäuren sind unter den einbasischen Säuren die Isomerieverhältnisse der Zimmtsäure am besten bekannt. Bekanntlich entstehen aus der $\alpha\beta$ -Dibromhydrozimmtsäure mittelst Kali zwei isomere Bromzimmtsäuren. Diese Thatsache ist für die Configuration der Zimmtsäure absolut massgebend, da nur aus $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$, nach Wislicenus⁴⁾, die länger bekannten Bromzimmtsäuren entstehen können. Behandelt man eine solche Zimmtsäure mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure, so entstehen die β -Chlor- oder Bromhydrozimmtsäuren, aus welchen Säuren durch Halogenwasserstoffabspaltung die ursprüngliche Zimmtsäure gewonnen werden kann:

¹⁾ Ann. Chem. **200**, 42.

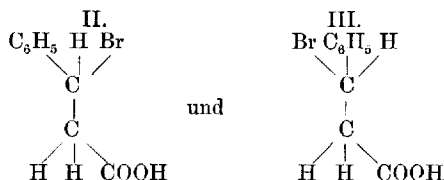
²⁾ Ber. **1882**, 621.

³⁾ Ann. Chem. **208**, 67, auch Fittig, das. **200**, 93.

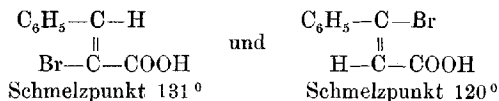
⁴⁾ Wislicenus, S. 48.



welche Configuration durch Drehung übergeht in:



Offenbar ist die Configuration III die weitaus begünstigste, daher muss die gewöhnliche Zimmtsäure auch die Configuration $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$ besitzen. Nach Wislicenus¹⁾ kommen den länger bekannten Bromzimmtsäuren folgende Configurationen zu:



Erhitzt man die bei 120° schmelzende Säure zum Schmelzen, so geht sie glatt in die höher schmelzende Säure über; es kann dies, nach Wislicenus, nur durch einen intramolekularen Platzwechsel zwischen Brom in der β -Stellung und Wasserstoff in der α -Stellung stattfinden, da hier eine Abspaltung und Addition von Bromwasserstoff nicht annehmbar ist. Weit merkwürdiger aber ist das Verhalten der Säure in Essigsäurelösung gegen Salzsäure in der Kälte, da sie dabei vollständig in die bei 131° schmelzende Säure übergeht.²⁾ Man würde vielleicht dies durch eine drei- oder vielmahlige Addition und Abspaltung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure erklären wollen, aber die Bromzimmtsäuren verbinden sich überhaupt unter diesen Verhältnissen nicht mit Salzsäure, und daher bleibt nichts übrig

¹⁾ Wislicenus, S. 49.

²⁾ Stockmeier. Dissertation S. 57.

als anzunehmen, dass kalte Salzsäure einen inneren molekularen Platzwechsel von Brom und Wasserstoff katalytisch veranlassen kann.

Lässt man die beiden Bromzimmtsäuren in der Kälte in Bromdämpfen stehen, so addirt sich das Halogen, nicht um zwei isomere Tribromhydrozimmtsäuren zu bilden, wie es nach Wislicenus geschehen soll, sondern es entsteht aus den beiden Säuren das gleiche Additionsprodukt.¹⁾ Man könnte sich nun vorstellen, dass die zuerst aus der bei 120° schmelzenden Säure sich bildende Tribromhydrozimmtsäure nicht beständig wäre, sondern durch Bromwasserstoffabspaltung und darauf folgende Addition sich verändert. Eine solche Tribromhydrozimmtsäure²⁾ entsteht aber durch Addition von Brom zu der bei 159° schmelzenden β -Bromzimmtsäure und ist ein stabiler Körper; während nach Wislicenus aus den bei 120° und 159° schmelzenden Bromzimmtsäuren die gleichen Tribromhydrozimmtsäuren sich bilden sollten, entstehen in der That bei diesen Reactionen zwei gänzlich verschiedene Säuren.

Wird das Brom in den länger bekannten Bromzimmtsäuren durch Wasserstoff ersetzt, so sollte nach Wislicenus³⁾ aus den beiden Säuren die Isozimmtsäure sich bilden. Ich habe schon früher gezeigt⁴⁾, dass jedenfalls die gewöhnliche Zimmtsäure aus einer der Säuren entsteht, und kann jetzt meine früheren Angaben dahin ergänzen, dass auch aus der anderen Bromzimmtsäure die gewöhnliche Zimmtsäure sich bildet. Man könnte vielleicht auch hier annehmen wollen, dass zuerst eine Wasserstoffaddition stattfände, aber

¹⁾ Stockmeier, Dissertation S. 65. Da widersprechende Angaben über diesen Gegenstand existiren, so liess ich diese Versuche wiederholen; die Resultate von Stockmeier wurden als richtig befunden.

²⁾ Michael u. Browne, Ber. 1886, 1380.

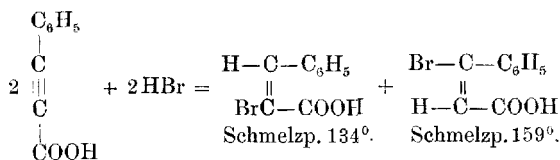
³⁾ Wislicenus, S. 49.

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 35, 357. Ich werde hierüber, und über einige andere Versuche bezüglich der Reduction ungesättigter Säuren demnächst berichten. Die Ursache der früher gefundenen kleinen Differenzen lag in einem sehr geringen Bromgehalt, welcher sich erst durch mehrmaliges Behandeln mit Zink und Essigsäure entfernen liess.

18 Michael: Z. Kritik der Abhandl. von Wislicenus:

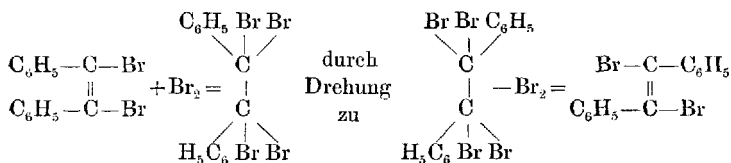
die gewöhnliche Zimmtsäure lässt sich auf keine Weise mittelst Zink und Essigsäure in Hydrozimmtsäure überführen. Es finden daher in der Zimmtsäurereihe die nämlichen Verhältnisse wie in der Krotonsäurereihe statt, indem die zwei α -Halogenderivate durch Reduction in dieselbe ungesättigte Säure übergehen.

Durch Addition von Bromwasserstoff zu Phenylpropioisäure entstehen zwei isomere Bromzimmtsäuren¹⁾, welchen nach Wislicenus folgende Configurationen zukommen:



Behandelt man die bei 159° schmelzende Säure mit Alkalien in der Kälte, so bildet sich Phenylacetylen und α -Bromstyrol. Wie kann aber das Phenylacetylen sich bilden, wenn nach Wislicenus Carboxyl und Brom nicht „plansymmetrisch“ sind? Ich komme später auf diesen Gegenstand zurück.

Nach Wislicenus²⁾ werden die bisher unerklärbaren Isomerieverhältnisse in der Stilbenreihe „als nothwendige Consequenzen der neuen Hypothese durchaus verständlich“. Bekanntlich haben Limpricht und Schwanert³⁾ durch Addition von Brom zu Tolan zwei isomere Dibromide erhalten. Zur Erklärung dieser sonderbaren Thatsache nimmt nun Wislicenus an, dass ein Theil des Tolanmoleküls vier Atome Brom aufnehme um nach der Drehung zwei At. Brom wieder an unverändertes Tolan abzugeben:



¹⁾ Stockmeier, Dissertation; Michael u. Browne, Ber. 1886, 285; 1887, 550; Erlenmeyer, das. 1886, 1937.

²⁾ Wislicenus, S. 23.

³⁾ Ber. 1871, 379.

Offenbar liegt das Fundament einer derartigen Erklärung in dem Vermögen des Tolandibromids noch zwei At. Brom aufzunehmen, um in das Tetrabromid überzugehen, und man hätte wohl glauben können, dass Wislicenus, ehe er eine solche an und für sich nicht wahrscheinliche Hypothese veröffentlichte, sich überzeugt hätte, dass dies seine Richtigkeit hat. Es ist daher etwas befremdend, die bestimmte Angabe von Liebermann und Homeyer¹⁾ in der Literatur zu finden, wonach Tolandibromid „aus der mit überschüssigem Brom versetzten Schwefelkohlenstofflösung des Tolans“ sich ausscheidet, und in der Mutterlauge nur eine kleine Mengen des gleichzeitig entstandenen Isomeren gefunden wird. Ferner machen Limpricht und Schwanert²⁾ Angaben über das Verhalten des analogen Stilbendichlorids gegen Brom und geben an, dass es sich nicht mit Brom verbindet. Angesichts eines solchen Verhaltens des Stilbenbromids kann man der Erklärung von Wislicenus bezüglich der Bildung eines zweiten Tolandibromids einen wirklichen Werth wohl nicht beilegen. Auch die Bildung der Tolandichloride stimmt keineswegs mit der von Wislicenus gegebenen Erklärung überein, wonach mit steigender Temperatur die relative Menge des bei 143° schmelzenden „plansymmetrischen“ Tolandichlorids zunehmen muss.³⁾ Nach Zinin⁴⁾ entstehen bei der Einwirkung von Zink auf eine kochende alkoholische Lösung von Tolantetrachlorid die Tolandichloride im Verhältniss von einem Theil des bei 143° schmelzenden, zu 2,2 Theilen des niedriger schmelzenden, während nach Lachowicz⁵⁾ bei gleicher Behandlung in siedender essigsaurer Lösung, also bei höherer Temperatur, weniger als ein Theil des höher schmelzenden Tolandichlorids auf fünf Theile des isomeren gebildet wird. Die Unmöglichkeit der von Wislicenus angenommenen Configurationen der niedrig schmelzenden Tolandichloride und -dibromide kann

¹⁾ Ber. 1879, 1974.

²⁾ Das. 1871, 397.

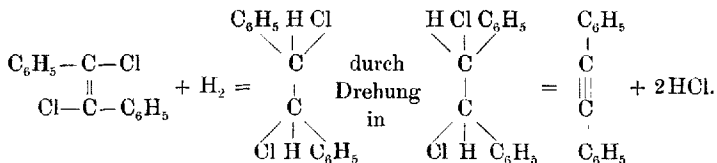
³⁾ Wislicenus, S. 25.

⁴⁾ Beilstein, Handb. (2. Aufl.) 2, 198.

⁵⁾ Ber. 1884, 1165.

20 Michael: Z. Kritik der Abhandl. von Wislicenus:

man ferner aus deren Verhalten gegen Natriumamalgam in alkoholischer Lösung beweisen, da diese Verbindungen dabei in Tolan übergehen.¹⁾ Die Bildung des Tolans aus dem „axialsymmetrischen“ Tolandichlorid oder -dibromid ist nach Wislicenus nur durch eine vorangehende Addition von Wasserstoff erklärbar, wobei Stilbendichlorid, resp. -dibromid entstehen müssen:



Demnach muss nun das Stilbendichlorid, resp. -dibromid bei der Behandlung mit Natriumamalgam Tolan liefern, wie auch die Monochlor- und bromstilbene dasselbe Produkt geben müssen. Gegen eine solche Annahme finden sich in der Literatur folgende Thatsachen. Nach Limpricht und Schwanert²⁾ geht dabei das Stilbendibromid in Stilben und Dibenzyl über, während das Monobromstilben nur Stilben liefert.³⁾ Nach Zinin⁴⁾ entsteht aus Monochlorstilben ebenfalls Stilben, während Natriumamalgam durch Einwirkung auf eine siedende alkoholische Lösung von Tolantetrachlorid allein Tolan liefert, ein Verhalten, das die grosse Beständigkeit des Tolans gegen nascirenden Wasserstoff beweist.

Obwohl die Isomerieverhältnisse der Malein- und Fumarsäurereihe etwas besser mit der Hypothese von Wislicenus übereinstimmen, als die schon besprochenen Gruppen von Verbindungen, so ist der eigentliche Sachverhalt doch weit entfernt von der Meinung Wislicenus', dass keine Thatsache bekannt ist, „die der neuen Hypothese nicht entschieden als Stütze diene“.⁵⁾

¹⁾ Hanhardt, Ber. 1882, 900; Limpricht u. Schwanert, das. 1871, 380.

²⁾ Ann. Chem. 145, 335.

³⁾ Limpricht u. Schwanert, das. 155, 72.

⁴⁾ Das. 149, 376.

⁵⁾ Wislicenus, S. 37.

Nach Wislicenus¹⁾ ist die Verwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure mittelst Mineralsäuren durch eine Addition, Drehung und eine Abspaltung der Mineralsäure zu erklären. Nach dieser Auffassung findet bei der Einwirkung von bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff zuerst die Bildung von Brombernsteinsäure statt, alsdann Drehung in die begünstigte Lage so dass diese nun „unter dem Einfluss der theils durch das anwesende Wasser, theils durch die Schwerlöslichkeit der Fumarsäure bedingten Abspaltung von Bromwasserstoff zu Fumarsäure werden muss“. ²⁾ In der betreffenden Reaction wird wohl das anwesende Wasser keine Rolle spielen, da man sicherlich nicht annehmen wird, dass bei 0° gesättigter Bromwasserstoff im Stande ist, Bromwasserstoff aus Brombernsteinsäure abzuspalten, insbesondere da die Brombernsteinsäure selbst in wässriger Lösung beständig ist. Aber auch die Schwerlöslichkeit der Fumarsäure kann keine Rolle spielen, da Fittig und Dorn³⁾ besonders hervorheben, dass die Brombernsteinsäure „in rauchendem Bromwasserstoff fast vollkommen unlöslich ist“. Die Unmöglichkeit der Wislicenus'schen Erklärung geht aber aus den verschiedensten Beobachtungen hervor. So wird nach Kekulé⁴⁾ die Maleinsäure von destillirter Bromwasserstoffsäure gelöst und „wenn man einmal bis zum Sieden erhitzt, so krystallisirt Fumarsäure heraus“, während die Brombernsteinsäure, wie ich mich überzeugt habe, dabei keine Veränderung erleidet, und sogar, selbst wenn man die kochende, wässrige Lösung derselben anwendet, die Zersetzung erst nach einiger Zeit anfängt und nach zwei Stunden nicht vollendet ist.⁵⁾ Noch unverständlicher ist die Bildung der Fumarsäure aus Maleinsäure mittelst verdünnter Salpetersäure⁶⁾, da man hier annehmen

¹⁾ Wislicenus, S. 29.

²⁾ Das. 30.

³⁾ Ann. Chem. 188, 92. Man kann eine gesättigte Lösung von Brombernsteinsäure und Maleinsäure längere Zeit stehen lassen, ohne dass sich Fumarsäure bildet.

⁴⁾ Ann. Chem. Suppl. 1, 135.

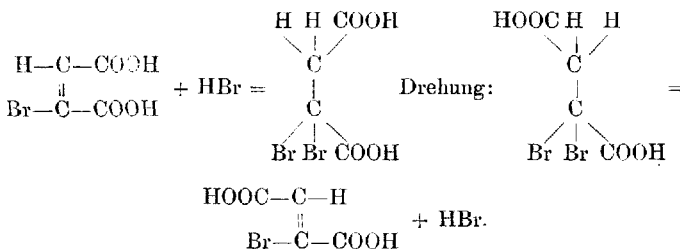
⁵⁾ Das. 188, 90.

⁶⁾ Kekulé, daselbst Suppl. 2, 93.

22 Michael: Z. Kritik der Abhandl. von Wislicenus:

muss, dass die Aepfelsäure, oder vielleicht zuerst das unbeständige salpetersaure Salz entsteht, und es wird wohl Niemand wagen anzunehmen, dass die Aepfelsäure unter diesen Bedingungen in Fumarsäure und Wasser sich zersetzen wird.¹⁾

Nach Petri²⁾ entsteht durch Behandlung von Brommaleinsäure in der Kälte mit rauchendem Bromwasserstoff neben Dibrombernsteinsäure stets Bromfumarsäure. Wislicenus³⁾ erklärt die Bildung der letzten Säure auf folgende Weise:



Diese Erklärung besteht eigentlich aus einer Reihe unwahrscheinlicher Annahmen. Zuerst wird die Bildung einer unsymmetrischen Dibrombernsteinsäure angenommen — eine Annahme, welche gegen alle Erfahrung ist, da bei allen bekannten Additionen von Bromwasserstoff zu ungesättigten gebromten Säuren nur symmetrisch gebromte Additionsprodukte entstehen. Alsdann wird angenommen, dass diese unsymmetrische Dibrombernsteinsäure aus ihrer bevorzugtesten Lage sich dreht, um bei 0° und bei Gegenwart von bei dieser Temperatur gesättigtem Bromwasserstoff diese Säure abzuspalten. Wenn die unsymmetrische Dibrom-

¹⁾ Die Ueberführung von Maleinsäure in Fumarsäure durch Addition und Verlust von Halogenwasserstoff wurde von mir schon vor mehreren Jahren (Am. Chem. J. 5, 204) angenommen, um die Ueberführung der Aether mittelst Soda zu erklären, aber ich habe die Abspaltung nur bei höherer Temperatur angenommen. In derselben Notiz habe ich nachgewiesen, dass nur ein Dibromäthylen bei der Zersetzung von Bromäthylenbromid mit alkoholischem Kali entsteht. Wislicenus (S. 27) hat auch diese Beobachtung übersehen.

²⁾ Ann. Chem. 195, 67.

bernsteinsäure schon bei 0° und bei Gegenwart von gesättigtem Bromwasserstoff so unbeständig ist, muss doch die Beständigkeit der Tribrombernsteinsäure, die ebenfalls zwei At. Brom an denselben Kohlenstoff gebunden enthält, höchst sonderbar erscheinen.

Wislicenus¹⁾ erklärt die Bildung von Fumarsäure²⁾ bei der Reduction von Brommaleinsäure mit unzureichenden Mengen von Natriumamalgam durch eine Addition von Wasserstoff, um Brombernsteinsäure zu bilden, Drehung und Abspaltung von Bromwasserstoff. Bei diesen Versuchen wurde die Brommaleinsäure mit hinreichendem Natriumamalgam behandelt, um ein Aequivalent Wasserstoff zu geben, und daher könnte selbst nach der Vollendung der Reduction höchstens ein Theil des Natriums als saures Salz existiren. Wenn man nun eine vorangehende Reduction zu Brombernsteinsäure annehmen wollte, so würde eigentlich dadurch gar nichts erklärt werden, da die Brombernsteinsäure unter diesen Umständen sich nicht in Fumarsäure und Bromwasserstoff zersetzt. Es existirt schon eine Angabe von Kekulé³⁾, wonach die Brombernsteinsäure, mit Natriumamalgam behandelt, Bernsteinsäure liefert, da aber Kekulé nicht die angewendeten Verhältnisse erwähnt, so wurde der Versuch wiederholt. Es wurde die Brombernsteinsäure mit einer genügenden Menge Natriumamalgam behandelt, um das Brom als Bromwasserstoff zu entfernen, und das Produkt bestand aus Bernsteinsäure- und unveränderter Brombernsteinsäure. In anbetracht der vorliegenden Verhältnisse scheint es mir, dass man der Erklärung von Wislicenus keinen Werth beimessen kann.

Es braucht nun wohl nicht hervorgehoben zu werden, dass selbst, wenn nach Wislicenus⁴⁾ bei der Addition von Brom zu Maleinsäure Bromwasserstoff sich bildet, dadurch die Bildung von Fumarsäure⁵⁾ nicht erklärt wird, da man

¹⁾ Wislicenus, S. 33.

²⁾ Petri, Ann. Chem. 195, 65.

³⁾ Ann. Chem. 130, 21.

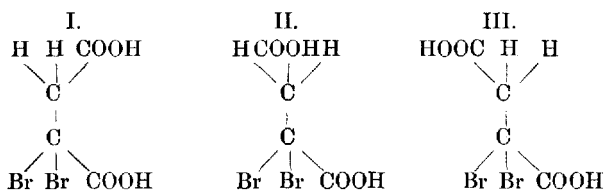
⁴⁾ Wislicenus, S. 37.

⁵⁾ Petri, Ber. 195, 59.

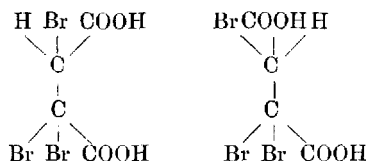
24 Michael: Z. Kritik der Abhandl. von Wislicenus:

dabei nur die Bildung von Brombernsteinsäure erwarten dürfte, die unter den betreffenden Verhältnissen beständig ist.

Das Verhalten von Bromfumar- und Brommaleinsäure gegen Brom, und von Malein- und Fumarsäure bei der Oxydation ist schon von van't Hoff erklärt worden, und seine Erklärung scheint mir bei der Tribrombernsteinsäure klarer, als die von Wislicenus, da nach ihm eigentlich aus der Brommalein- und Bromfumarsäuren wenigstens zwei Isomere entstehen sollten. Es wird dies aus den folgenden Configurationen ersichtlich, worunter nach Wislicenus¹⁾ keine einzige besonders bevorzugt ist:



Nimmt man dies an, so sollten aus Malein- und Brommaleinsäure folgende nach Wislicenus gleichberechtigte Configurationen entstehen:



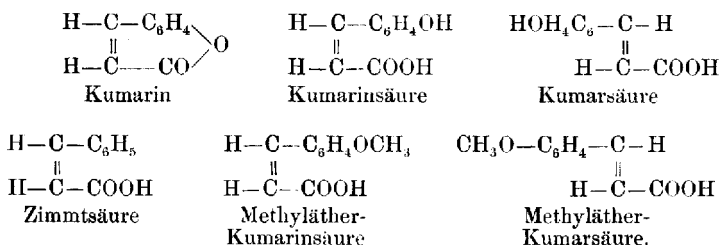
Nach der Discussion der Wislicenus'schen Erklärungen der Isomerieverhältnisse bei den Fumar- und Maleinsäuren braucht wohl auf seine Annahmen bei der Citra- und Mesaconsäure nicht eingegangen zu werden, da hier dieselben Schwierigkeiten, nur in erhöhtem Maasse, gelten.

Die sehr bemerkenswerthen Isomerieverhältnisse in der Kumarsäurereihe lassen sich nach Wislicenus²⁾ „nur mit

¹⁾ Wislicenus, S. 33. Nach Wislicenus existiren drei Configurationen für die Tribrombernsteinsäure, es scheint mir aber, als ob die mit II und III bezeichneten identisch sein sollten.

²⁾ Wislicenus, S. 51.

Hülfe geometrischer Betrachtungen begreifen“. Nach seinen Auseinandersetzungen ist das Kumarin das Lacton der „plansymmetrischen“ Kumarinsäure, während in der Orthokumarsäure eine „centrisch-symmetrische“ Configuration vorliegt. Bekanntlich hat die Untersuchung von Tiemann und Herzfeld¹⁾ den Beweis geliefert, dass in der Perkin'schen Kumarinsynthese zuerst der Acetylsalicylaldehyd entsteht, da bei niedriger Temperatur nicht Kumarin, sondern die Acetylkumarsäure entsteht; ferner entsteht aus Benzaldehyd die gewöhnliche Zimmtsäure und aus Methoxybenzaldehyd die Methyläther-Kumarsäure, die verschieden ist von der isomeren Methyläther-Kumarinsäure. Die Configurationen dieser Verbindungen sind nach Wislicenus die folgenden:

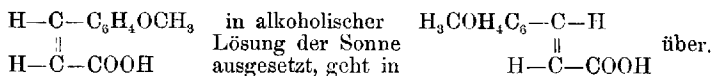


Vergleicht man nun die Darstellungsweisen dieser Körper unter einander, so wird sich zeigen, dass die Wislicenus'schen Erklärungen nicht besonders gut unter einander stimmen. Behandelt man Benzaldehyd und Methoxybenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid nach der Perkin'schen Reaction, so hätte man doch meinen sollen, dass analoge Configurationen entstehen, aber ein Blick auf die Wislicenus'schen Configurationen genügt, um zu zeigen, dass dies gar nicht stattfindet. Es scheint demnach, als ob die Configuration von einer dieser Säuren umgekehrt sein müsste, aber wenn man dies thut, so werden die Erklärungen von Wislicenus entweder in der Zimmt- oder in der Kumarinreihe völlig unverständlich. Nicht besser verständlich aber ist die Bildung des Kumarins, da nach Wislicenus die „centrisch-symmetrische“ Acetylkumarsäure, die zuerst bei der Perkin'schen

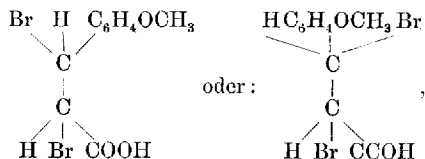
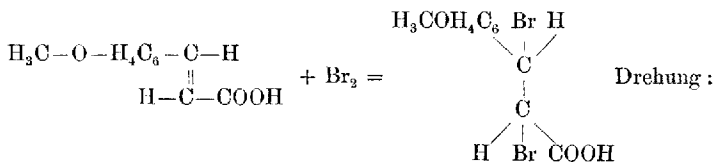
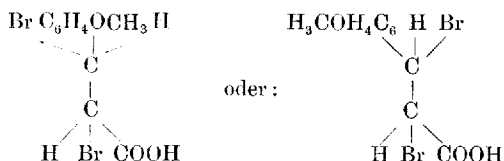
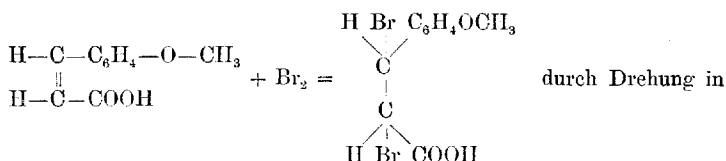
¹⁾ Ber. 1877, S. 234.

26 Michael: Z. Kritik der Abhandl. von Wislicenus:

Reaction entsteht, bei etwas höherem Erhitzen durch Platzwechsel in eine „plansymmetrische“ Configuration übergehen muss. Allerdings nimmt Wislicenus solche Platzwechsel sehr häufig an, insbesondere wenn die Reactionen sonst unverständliche Resultate liefern; aber folgendes Beispiel einer derartigen Umlagerung erscheint mir doch recht sonderbar:



Behandelt man diese Säuren mit Brom, so müssten nach Wislicenus verschiedene Verbindungen entstehen:



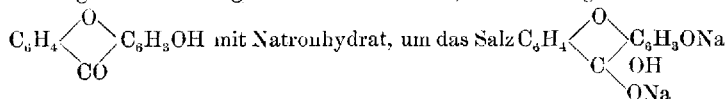
Die Untersuchung von Ebert¹⁾ hat aber den Nachweis geliefert, dass bei diesen Reactionen die nämliche Methoxyl-dibromhydrozimmtsäure entsteht. Wislicenus glaubt die Bildung von Kumin aus Kumarsäure mittelst rauchenden

¹⁾ Ann. Chem. 216, 141.

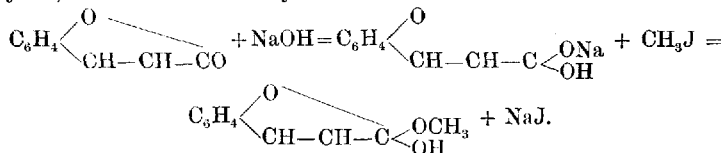
Bromwasserstoffs durch Addition, Drehung aus der begünstigten Lage und Abspaltung von Bromwasserstoff und Wasser zu erklären. Es scheint mir aber, als ob der Vorgang ohne eine derartige Annahme leicht verständlich sei. Behandelt man Kumarsäure mit gesättigtem Bromwasserstoff, so addirt sich die letzte Säure, um die Monobrommelilotsäure zu bilden. Nun hat Hochstetter¹⁾ nachgewiesen, dass die Melilotsäure gegen Bromwasserstoff sich ganz wie die Kumarsäure verhält, indem das Anhydrid gebildet wird, und daher kann es wohl nicht befremden, wenn die Brommelilotsäure unter denselben Verhältnissen auch das Anhydrid giebt. Dass das Brommelilotanhydrid leichter Bromwasserstoff abspaltet als die Brommelilotsäure, beruht wohl darauf, dass die α -Wasserstoffe derselben offenbar unter dem Einfluss eines mehr negativen Radicals stehen. Bedenkt man, dass nach Wislicenus die weitaus bevorzugteste Configuration der Melilotsäure „centrisch-symmetrische“ Lagen für Carboxyl und $C_6H_4OCH_3$ enthält, und dass die Gruppen, um das Anhydrid zu bilden, in „plansymmetrische“ Lagen übergehen müssen, so ist die Bildung derselben mittelst Bromwasserstoffs nicht sehr verständlich.²⁾

¹⁾ Ann. Chem. 226, 259.

²⁾ Ich habe schon vor mehreren Jahren (Am. Chem. J. 5, 93) eine Erklärung der Isomerieverhältnisse der Kuminreihe angegeben, welche, wie mir scheint, nicht die Beachtung gefunden hat, die sie verdient. Bedenkt man, dass der Carbonylsauerstoff des Kumarins sehr stark negativ ist, so kann es wohl nicht befremden, dass es ein Additionsprodukt mit starken Alkalien bilden kann. Aehnliche Verbindungen sind übrigens schon bekannt, es vereinigt sich z. B.

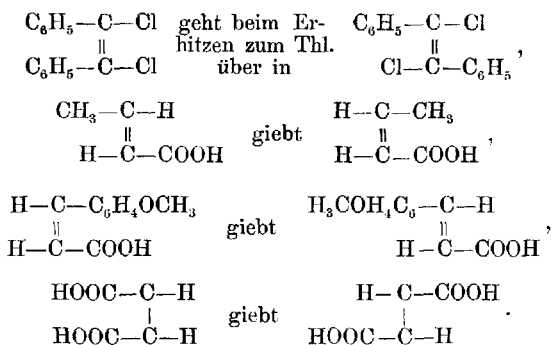


zu bilden. Behandelt man das Natriumderivat des Kumarins mit Methyljodid, so entsteht die Methylkumarinsäure:

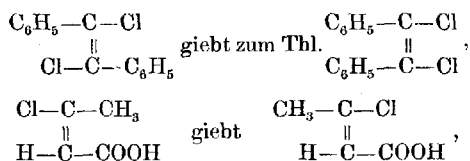


28 Michael: Z. Kritik der Abhandl. von Wislicenus:

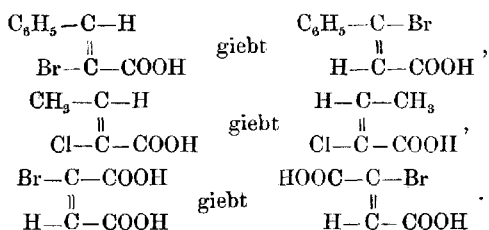
Auf Seite 16 seiner Abhandlung stellt Wislicenus folgenden Satz auf: „In einem Molekularaggregate müssen daher bei genügend hoher Temperatur immer Configurationen vorkommen, welche der grössten Anziehung nicht entsprechen. Ihre Zahl wird bei steigender Mitteltemperatur der Masse wachsen“. Es ist schon mehrfach auf die Unmöglichkeit dieses Satzes hingewiesen worden; es mögen aber einige Beispiele hier zusammengefasst werden:



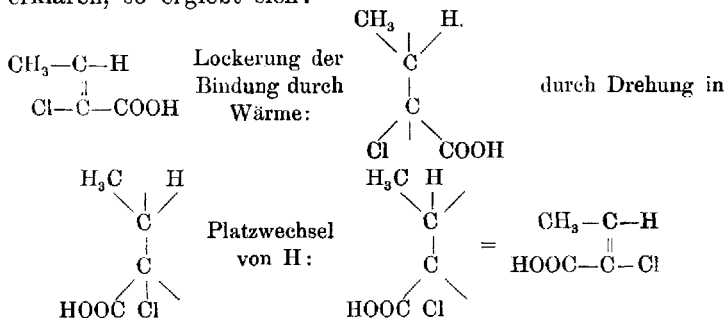
In den angeführten Beispielen gehen durch Erhitzen weniger bevorzugte Configurationen in die bevorzugten über, während bei den folgenden gerade das umgekehrte Verhältniss stattfindet:



Der Uebergang dieser Verbindung in $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_2-\text{COOH} \end{array}$ erinnert an die Verwandlung von $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{O} \end{array}$ in $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ unter denselben Verhältnissen. Es scheint mir diese Annahme mit den bekannten Thatsachen über diesen Gegenstand gut in Uebereinstimmung zu sein.



Wislicenus nimmt an, dass entweder direct Platzwechsel stattfindet, oder der Einfluss der Wärme „zeitweise die zweifache Bindung beider Kohlenstoffatome zum Theil so weit lockert, dass unter der Wirkung energischerer Affinitäten eine Drehung der Systeme, darauf der Uebertritt des dieselbe nicht veranlassenden Radicals an die nascirende Valenz desselben Kohlenstoffatoms und zuletzt die Wiederherstellung der doppelten Bindung erfolgt“¹⁾, daher auch nach der zweiten Annahme kein Platzwechsel stattfindet. Indem Wislicenus diese Annahme macht, um den theilweisen Uebergang von Kroton- in Allokrotonsäure zu erklären, ist er allerdings berechtigt, von einer durch energischere Affinitäten bewirkten Drehung zu sprechen; wendet man sie aber zur Erklärung der Umlagerung von β -Chlorkroton- in β -Chlorallokroton- oder von Allo- α -Chlorkroton- in α -Chlorkrotonsäure an, so scheint mir seine Erklärung nicht statthaft. Versucht man z. B. den Uebergang von Allo- α -Chlor- in α -Chlorkrotonsäure, eine Operation, die eine quantitative Ausbeute liefert, nach der Hypothese von Wislicenus zu erklären, so ergibt sich:



¹⁾ Wislicenus, S. 35.

Wenn man sich nun erinnert, dass Wislicenus¹⁾ Folgendes annimmt: „Stets aber werden die durch die stärksten anziehenden Kräfte bedingten Lagen die bevorzugteren und selbst bei höherer Temperatur in grösserer Anzahl vorhanden sein, als jede der nur durch die Wärmestösse veranlassten Configuration“, so ist es mir geradezu unverständlich, wie die schon in bevorzugter Lage sich befindende Allo- α -Chlorkrotonsäure durch Erhitzen um wenige Grade über den Schmelzpunkt quantitativ in die weniger bevorzugte Configuration übergehen kann. Bei den β -Chlorkrotonsäuren, wo der Gegensatz noch auffallender ist, bemerkt Wislicenus²⁾, dass der Uebergang „vielleicht unter dem Einfluss des Hydroxylwasserstoffatoms stattfindet, welches, wenn man sich die Carboxylgruppe ebenfalls räumlich zu dem Reste vorstellt, in ganz besondere Nähe zu der Stellung III tritt“. Ich muss gestehen, dass ich auch diese Erklärung nicht verstehen kann. Sind nicht z. B. das Carboxyl und Chlor in einer der möglichen Configurationen der $\alpha\beta$ -Dichlorkrotonsäure ebenfalls in derselben Lage? und trotzdem ist nach Wislicenus diese Lage so wenig bevorzugt, dass nur ein höchst geringer Theil der entstandenen Chlorkrotonsäuren aus dieser Configuration entsteht! Dieselben Schwierigkeiten treten ein, wenn man einen directen Platzwechsel annimmt, und es scheint mir daher, dass die Hypothese von Wislicenus mit dem Verhalten alloisomerer Verbindungen in der Hitze in directem Widerspruch steht.

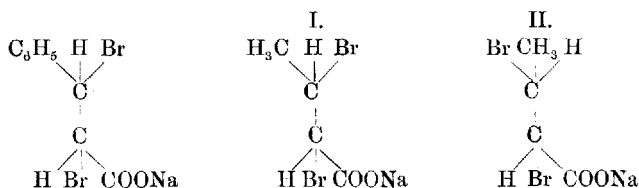
Der bemerkenswerthe Vorgang, wobei Salze gewisser β -Halogensäuren in Kohlendioxyd, Metallhalogen und ungesättigte Kohlenwasserstoffe zerfallen, verliert nach Wislicenus³⁾ „seine überraschende Eigenthümlichkeit vollkommen, wenn man ihn an der Hand der entwickelten Theorie geometrisch verfolgt“. Der Grund dieser Erscheinung liegt nach ihm darin, dass „unter dem Einfluss der besonders starken chemischen Anziehung zwischen Halogen und Metall die möglichst räumliche Annäherung der beiden

¹⁾ Wislicenus, S. 16.

²⁾ A. a. O. S. 56.

³⁾ A. a. O. S. 60.

Elemente“ eintritt? Nun hat Wislicenus berechnet, dass die relativen Entfernungen der Bindestellen des Broms und Natroxyls in α - und β -Bromphenylelessigsäuren im Verhältniss von 1 zu 1,023 stehen; da nun das Brom in der α -Säure räumlich schon näher dem Natroxyl ist; und dieselben Verwandtschaften in den beiden Verbindungen ins Spiel kommen, so ist offenbar das Brom der α -Säure dem Natrium näher als in der β -Säure. Aus der Erklärung von Wislicenus scheint mir hervorzugehen, dass bei dem α -Salz eine Abspaltung von Bromnatrium und Kohlensäureanhydrid noch leichter vor sich gehen sollte, als bei dem β -Salz. Bekanntlich zeigen aber die Salze der α -Halogensäuren im Gegensatz zu den Salzen der β -Säuren eine auffallende Beständigkeit, und Kohlendioxydabspaltung findet gar nicht statt. Und doch sollen nach Wislicenus diese Unterschiede durch seine Hypothese eine Erklärung finden. Auch von der relativen Leichtigkeit der Zersetzung verschiedener β -Halogensäuren kann man nach ihm¹⁾ in einigen Fällen „sich vom Boden der entwickelten Theorie aus davon Rechenschaft geben“. Die relativ grössere Zersetzbarkeit der $\alpha\beta$ -Dibromhydrozimmtsäure gegenüber der $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure wird durch Verschiedenheiten in der Bevorzugung der möglichen Configuration erklärt:



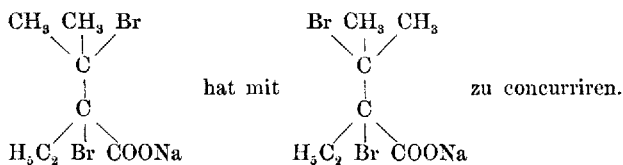
Während nach Wislicenus diese Configuration der Dibromhydrozimmtsäure „die unbedingt bevorzugte ist“, findet bei den Dibrombuttersäureconfigurationen „infolge der stark positiven Natur der Methylgruppe und Wirkung auf das α -ständige Bromatom“ eine Concurrenz statt. Da aus der Configuration II eine Abspaltung von Kohlendioxyd unmöglich ist, so geht die Zersetzung schwieriger vor sich bei der

¹⁾ Wislicenus, S. 62.

32 Michael: Z. Kritik der Abhandl. von Wislicenus:

Dibrombuttersäure, als bei der Dibromhydrozimmtsäure, wo keine Concurrenz stattfindet.

Wenn ich diese Erklärung recht verstehe, so besteht das Natriumdibrombutyrat aus den Configurationen I und II, und es scheint mir, dass die Moleküle der ersten Configuration sich ebenso leicht zersetzen sollten, als die Moleküle der analogen Dibromhydrozimmtsäureconfiguration; ob sich nun nach der Zersetzung dieser Moleküle abermals solche Moleküle bilden sollen, braucht wohl nicht erörtert zu werden. Wenn man der Hypothese von Wislicenus streng folgt, so sollte doch das dibrombuttersaure Natrium eigentlich am leichtesten zerfallen, da bei dem dibromhydrozimmtsäurem Natrium das negative Phenyl und Wasserstoff in „correspondirenden Lagen sind, während bei der Configuration I des Natriumdibrombutyrats positives Methyl und Wasserstoff einander gegenüberstehen“. In der ersten Configuration müsste die relative Entfernung von Brom zu Natrium grösser sein, als in Configuration I des zweiten Salzes, da, während Phenyl sich dem Wasserstoff nähert, also der Annäherung von Brom zu Natrium entgegenwirkt, Methyl sich vom Wasserstoff entfernen, also die Annäherung von Brom zu Natrium begünstigen sollte. Aber selbst der verzögernde Einfluss der Concurrenz der beiden Configurationen I und II ist schwer zu verstehen, da bei dem $\alpha\beta$ -dibromcapronsäurem Natrium, wo die Concurrenz noch grösser ist, als beim dibrombuttersäurem Natrium, jene Zersetzung ausnehmend leicht stattfindet:



Diese Kritik ist schon so weit über die ursprünglich bestimmte Grenze gewachsen, dass die übrigen von Wislicenus gegebenen Erklärungen nur ganz kurz erörtert werden sollen.

Die Verschiedenheiten in dem Verhalten von β -Halogen-säure und ihren Salzen gegen Wasser und Basen braucht überhaupt nicht besprochen zu werden, da dieselben trotz des Satzes von Wislicenus: ¹⁾ „Es beruht dies einzig und allein auf den ganz verschiedenen bevorzugteren Configurationen der freien Säure und ihrer Salze“ mindestens ebenso gut verständlich sind nach den jetzigen Strukturformeln, als nach der Auffassung von Wislicenus. Die Erklärung der Bildung von Brommethakrylsäure, welche in demselben Kapitel vorkommt²⁾, soll aber erwähnt werden, da sie mir nicht verständlich ist. Sie soll nach Wislicenus „durch die überwiegende Verwandtschaft des Broms zum Methyl veranlasst werden“, wodurch innermolekularer Platzwechsel stattfindet. Wislicenus vergisst, dass Brom nicht mit Carboxyl, sondern mit COONa in „correspondirender Lage“ ist und da „unter dem Einfluss der besonders starken chemischen Anziehung zwischen Halogen und Metall die möglichste räumliche Annäherung der beiden Elemente“³⁾ schon eingetreten ist, so ist die Erklärung durch Platzwechsel wohl nicht leicht zu begreifen.

In der Erklärung der Bildung von Lactonen nimmt Wislicenus den Grundgedanken Hjelt's⁴⁾ an, dass dieselbe durch relativ geringe Entfernung der Hydroxylgruppen bedingt wird: eine Ansicht, die eine grosse Wahrscheinlichkeit besitzt. Es ist aber nicht leicht zu verstehen, warum das Halbchlorid der Bernsteinsäure sogar bei gewöhnlicher Temperatur in Anhydrid übergeht, da nach Wislicenus⁵⁾ die Carboxyle der Bernsteinsäure unter diesen Bedingungen sicherlich nicht in „correspondirenden Lagen“ sind, und warum sollten die negativen Gruppen COCl und COOH in eine höchst ungünstige Configuration bei gewöhnlicher Temperatur übergehen? Auch dass nach Wislicenus die relativ schwierige Bildung von δ -Lactonen darin liegt, dass der Anhydridsauerstoff sich gewaltsam zwischen den Tetraäder-

¹⁾ Wislicenus, S. 63.

²⁾ A. a. O., S. 66.

³⁾ A. a. O., S. 60.

⁴⁾ Ber. 1882, 630.

⁵⁾ Wislicenus, S. 70.

ecken eindringen muss, ist mir nicht ganz klar, da die noch längeren Hydroxyle vor der Lactonbildung mehr Raum einnehmen müssen, und warum sollte der Anhydridsauerstoff nicht darin genügend Platz haben? Aber man hat sich nur zu der aromatischen Reihe zu wenden, um zu sehen, dass bei manchen δ -Lactonen der Sauerstoff sich sogar mit Vorliebe „gewaltsam“ eindringt, wie z. B. beim Methylumbelliferon, einem δ -Lacton, dessen Oxysäure frei gar nicht existirt.

Hiermit sind die von Wislicenus zur Bestätigung seiner Hypothese vorgebrachten Thatsachen erschöpft; es sollen aber zuletzt einige von den Versuchen besprochen werden, welche dieser Forscher zur Bestätigung seiner Hypothese angestellt hat. In Betreff der Bildung von Allo- α -Chlorkrotonsäure aus $\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäure habe ich schon gezeigt, dass Wislicenus, wie es scheint aus Unkenntniss mit meinen Arbeiten¹⁾, übersehen hat, dass die Entstehung einer solchen Säure schon eine experimentelle Basis hatte; da übrigens jede der Chlorkrotonsäuren mehrere Configurationen besitzen muss, so wird man den Vermuthungen von Wislicenus keinen sehr grossen Werth beilegen. Die anderen angegebenen Vermuthungen waren einfache Folgen der van t'Hoff'schen Hypothese, mit Ausnahme der Bildung von Dibrommalein neben Dibromfumarsäure bei der Addition von Brom zu Acetylendicarbonsäure. Nach Wislicenus²⁾ bildet sich zuerst allein die Dibrommaleinsäure, die durch den entstehenden Bromwasserstoff theilweise in Dibromfumarsäure übergeführt wird. Es ist schon die Unzulänglichkeit der Wislicenus'schen Erklärung der Bildung von zwei Tolan-dibromiden bei der Addition von Brom zu Tolan besprochen worden, und da Röser und Haselloff³⁾ gezeigt haben, dass gleichzeitig zwei alloisomere Dibromzimmtsäuren bei der Addition von Brom zu Phenylpropiolsäure entstehen, so sollten, der Analogie nach, aus jedem Acetylenderivat, in welchem der Kohlenstoff mit negativen organischen Radicalen gebunden ist, durch Addition von Halogen zwei Isomere entstehen.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 36, 174.

²⁾ Wislicenus. S. 37.

³⁾ Ber. 1887, 1576.

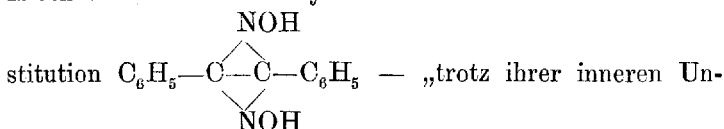
Da bei der Bildung der Tolandibromide die Alloisomeren direct entstehen, so sollten auch zwei Dibromsäuren bei der Addition von Brom zu Acetylendicarbonsäure direct sich bilden. Im Gegensatz zu der Hypothese von Wislicenus möchte ich behaupten, dass bei dieser Reaction sogleich zwei Dibromsäuren sich bilden; dass aber etwas von der Dibrommaleinsäure, die, wie es scheint, das Hauptprodukt ist, durch den nebenbei entstandenen Bromwasserstoff in Bromfumarsäure übergeht, wird wohl Niemand bestreiten.

Man könnte vielleicht der Meinung sein, dass durch Umkehrung der Hypothese von Wislicenus diese Verwirrung hätte vermieden werden können, aber eine einfache Ueberlegung zeigt, dass nichts dadurch gewonnen wird. Mit einer solchen Annahme ist aber die Möglichkeit der van't Hoff'schen Hypothese in ihrer Anwendung auf die Bildung ungesättigter Körper erschöpft. Es ist wohl Niemandem entgangen, dass Wislicenus in der That die wahrscheinlichste von zwei Möglichkeiten angenommen hat, und mit dem Beweise, dass sie unhaltbar ist, müssen nunmehr die von van't Hoff aufgestellten Hypothesen aufgegeben werden, soweit diese auf die räumliche Lagerung der Atome im Molekül sich beziehen. Sobald man diese Hypothesen auf bekannte Reactionen anwenden will, werden die widersprechendsten Resultate erhalten, die nicht mit dem thatsächlich Bekannten in Uebereinstimmung zu bringen sind. Trotzdem hat aber die ursprüngliche van't Hoff'sche Hypothese der organischen Chemie einen grossen Dienst erwiesen, da man dadurch wenigstens die mögliche Anzahl von Isomeren in Fällen ermitteln kann, wo die bisherigen theoretischen Ansichten völlig unzulänglich sind.

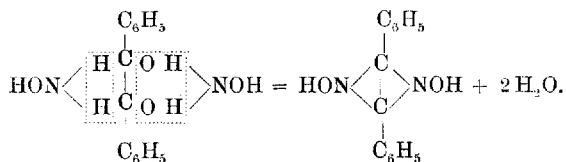
Die Idee, man könne mittelst der van't Hoff'schen und Wislicenus'schen Hypothese wirklich die Lagerung der Atome im Raum ermitteln, konnte nicht lange ohne weitere Frucht bleiben, und von welcher Art diese sein wird, kann man aus der Arbeit von K. Auwers und V. Meyer¹⁾ über die Benzildioxime ersehen. Aus einigen Versuchen

¹⁾ Ber. 1888, 784.

über diese Verbindungen halten diese Forscher sich berechtigt, folgenden Satz aufzustellen: „Für die Natur der Kohlenstoffvalenz folgt hieraus, dass zwei einfach verkettete Kohlenstoffatome in zwei verschiedenen Arten gebunden sein können: in einer solchen, welche entgegengesetzte Rotation gestattet, und in einer anderen, bei welcher solche nicht stattfindet“. Dieser Satz beruht ganz auf der, wie ich glaube, unberechtigten Deutung eines einzelnen Versuches. Bei der Einwirkung von Benzil auf Hydroxylamin bilden sich gleichzeitig zwei isomere Oxime, und man ist wohl berechtigt, einem von diesen Körpern die normale Constitution eines Dioxims zu geben. Für das zweite Oxim haben Auwers und Meyer unter vielen andern die Con-



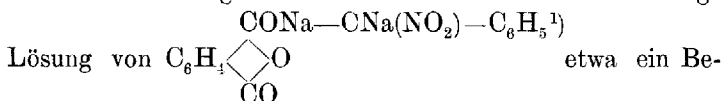
wahrscheinlichkeit — geprüft und widerlegt“. Bedenkt man aber, dass Knorr¹⁾ durch seine Untersuchung über das Verhalten von γ -Diketonen gegen Hydroxylamin den Beweis erbracht hat, dass zwei Carbonyle gleichzeitig auf ein Hydroxylamin einwirken können, so scheint es mir, dass ein ähnliches Verhalten bei dem Benzil doch nicht so unwahrscheinlich ist. Bei den γ -Diketonen rührt die Hälfte des austretenden Wasserstoffs aus dem Keton selbst her; es ist dies aber bei dem Benzil nicht möglich, und daher vollzieht sich die Reaction, indem auch die Wasserstoffe eines zweiten Hydroxylamins an der Reaction theilnehmen:



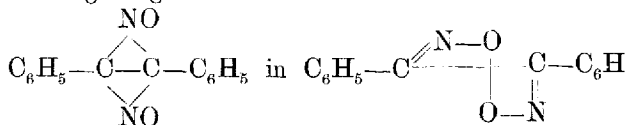
Wie beweisen nun Auwers und Meyer, dass diese nicht unwahrscheinliche Constitution des zweiten Oxims nicht die richtige ist? Durch einen einzelnen Versuch, und zwar

¹⁾ Ann. Chem. **236**, 296.

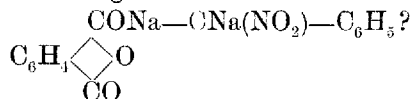
dadurch, dass durch Oxydation die nämliche, zwei Wasserstoffatome weniger enthaltende Verbindung entsteht. Diesem Oxydationsprodukt kann nach den Genannten nur die Constitution $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{N}-\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{N}-\text{O} \end{array}$ zukommen; aber man wird vergebens in ihrer Abhandlung nach irgend einem Beweis suchen, dass der Körper in Wirklichkeit diese Constitution besitzt. Sollte ein Körper, der Sauerstoff an Sauerstoff gebunden enthält, nach den wenigen Analogiefällen, die überhaupt bezüglich einer derartigen Gruppierung bekannt sind, die Beständigkeit dieses Oxydationsproduktes zeigen? Wäre es nicht zu erwarten, dass ein solcher Körper bei der Reduction Wasserstoff aufnehmen würde, um wieder das Oxim zu geben? Ist die Bildung dieses Oxydationsproduktes bei der Einwirkung von Jod in der Kälte auf eine wässrige



weis für die angenommene Constitution, oder dafür, dass es bei der Vergasung vollständig in Phenylcyanat übergeht? Aber selbst wenn man diese Constitution annehmen wollte, ist die Bildung eines solchen Körpers aus einem Oxim, das die oben angenommene Constitution der zweiten Verbindung besitzt, durchaus unmöglich? Nimmt man die Hydroxylwasserstoffe durch Oxydation weg, so entstehen vierwerthige Stickstoffatome, die sicherlich sich bestreben werden, entweder drei- oder fünfwerthig zu werden. Ist unter diesen Bedingungen die Umlagerung von

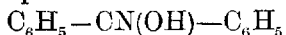


schwieriger zu begreifen, als die Bildung eines solchen Körpers durch Einwirkung von Jod in der Kälte auf



¹⁾ Gabriel, Ber. 1887, 1146.

oder, um bei den Oximen zu bleiben, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in der Kälte auf



die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CCl}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ sich bildet?

In Betracht der völlig unsicheren Grundlage, auf welcher Auwers und Meyer den oben citirten Satz aufstellen wollen, ist man wohl berechtigt, ihm einen wirklichen Werth abzusprechen.

Ich möchte diese Gelegenheit benutzen, um einige Missverständnisse meiner Arbeiten zu berichtigen. In einer Notiz über die Bromzimmtsäuren¹⁾ habe ich folgende Bemerkung gemacht; „Ohne näher darauf einzugehen, möchte ich doch hervorheben, dass in der van't Hoff'schen Hypothese nicht genügend zwischen physikalischer und chemischer Isomerie unterschieden wird“, Wislicenus²⁾ macht hierzu folgende Bemerkung: „Der nun folgende Satz zeigt, dass Michael zwischen der Gährungs- und Para-Milchsäure etc. nur den Unterschied einer einzigen optischen Eigenschaft gelten lässt, die Abweichungen in den chemischen Eigenschaften, z. B. der Salze, aber ganz vergisst“. Zur Klarstellung wird Folgendes aus van't Hoff's Broschüre³⁾ citirt, welches sich auf die durch asymmetrische oder ungesättigte Kohlenstoffatome bedingte Isomerie bezieht: „Isomere Körper der angegebenen Art zeigen, wie vorauszusehen, keine Verschiedenheit des chemischen Charakters, im Gegentheil herrscht vollkommene Uebereinstimmung in ihren chemischen Reactionen. Die Unterscheidungsmerkmale solcher Körper werden als lediglich in einer mehr oder minder grossen Verschiedenheit einzelner physikalischer Eigenschaften bestehen“. Der Zweck meiner Bemerkung geht aus dem folgenden Satz hervor: „Es scheint mir eine bedenkliche Annahme, dass die Constitutionen von Körpern, die sich nur durch eine einzige optische Eigenschaft unterscheiden, auf die nämliche Weise erklärt werden soll, als die Con-

¹⁾ Ber. 1887, 550.

²⁾ Wislicenus, S. 5.

³⁾ A. a. O., S. 19.

stitution von Körpern, die ganz verschiedene chemische Eigenschaften haben, umsomehr da man nun weiss, dass die Natur jener optischen Erscheinungen von dem Lösungsmittel, sogar von der Concentration der Lösung abhängig ist“. Damit wurde gemeint, dass nicht, wie van't Hoff annimmt, verschiedene Configurationen derselben Constitution sich allein durch ihre physikalischen Eigenschaften unterscheiden, sondern dass bei manchen auch Verschiedenheiten in dem chemischen Verhalten dadurch bedingt werden. Wie Wislicenus daraus schliessen konnte, dass ich die verschiedenen chemischen Eigenschaften der Gährungs- und Paramilchsäure vergessen habe, ist mir nicht verständlich.

Ferner meint Wislicenus, dass ich geometrische Gründe entweder nicht anerkenne oder für so unwahrscheinlich oder verwerflich halte, dass ihrer nicht erwähnt wird. Ich möchte auf folgenden Satz in einer schon vor mehreren Jahren¹⁾ veröffentlichten Notiz aufmerksam machen, worin es sich um Ringschliessen handelt: „Wahrscheinlich liegt der Grund in der räumlichen Vertheilung der Atome im Molekül; und es lässt sich wohl hoffen, dass eine eingehende Erforschung des besprochenen Gebietes zu einer tiefern Einsicht der Constitution der organischen Verbindungen führen wird.“ Dass ich aber gezögert habe, die van't Hoff'sche Hypothese auf die Isomerieverhältnisse der Zimmtsäurereihe anzuwenden, dürfte wohl durch diese Kritik seine Berechtigung gefunden haben.

Tufts College, Mass. U. S. A., im Mai 1888.

¹⁾ Ber. 1881, 2110.